

中国科学院大学

2020 年招收攻读硕士学位研究生入学统一考试试题

科目名称：高分子化学与物理

考生须知：

1. 本试卷满分为 150 分，全部考试时间总计 180 分钟。
2. 所有答案必须写在答题纸上，写在试卷上或草稿纸上一律无效。
3. 可以使用无字典存储和编程功能的电子计算器。

高分子化学部分（75 分）

一、名词解释（每小题 2 分，共 10 分）

1. 无规剂
2. 茂金属引发剂
3. 共缩聚
4. 扩链
5. 微波引发聚合

二、选择题（单选题，每小题 2 分，共 20 分）

1. 以下不互为结构异构体的是：
(a) 聚乙烯醇和聚氧化乙烯； (b) 聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯酸乙酯；
(c) 聚乙烯醇和聚乙二醇； (d) 聚酰胺-66和聚酰胺-6。
2. 以下叙述正确的是：
(a) 悬浮聚合配方的主要成分是单体、水、水溶性引发剂、分散剂；
(b) 悬浮聚合的反应场所是溶液内；
(c) 悬浮聚合散热容易，可连续化；
(d) 工业上本体聚合可采用间歇法和连续法。
3. 有关自由基聚合过程的转化率-时间曲线类型叙述错误的是：
(a) 选用 $t_{1/2} = 2\text{ h}$ 的引发剂，苯乙烯有望接近匀速聚合；
(b) S形曲线中的中期加速是凝胶效应超过正常速率的结果；
(c) 采用活性过高的引发剂，导致“死端聚合”。
4. 以下不能用阴离子聚合方法制备的物质是：
(a) 聚硝基乙烯； (b) 聚甲基丙烯腈；
(c) 聚(氧化三亚甲基)； (d) 聚偏二氰基乙烯
5. 聚四氟乙烯不具有：
(a) 电绝缘性； (b) 耐腐蚀性； (c) 化学稳定性； (d) 易染色性能。
6. 以下叙述错误的是：
(a) 聚醋酸乙烯酯能转变成聚乙烯醇；
(b) 老化必然导致聚合物的分子量降低；

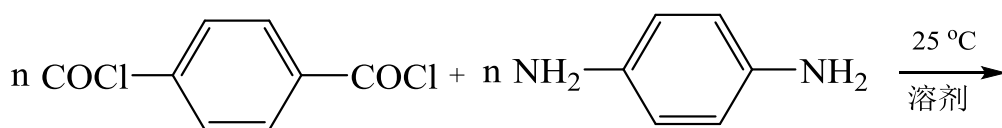
- (c) 一般主链或侧链含有芳环的聚合物耐辐射；
 (d) 270 °C时聚甲基丙烯酸甲酯可以全部解聚成单体。
7. 不同大小环烷烃的热力学稳定性次序为：
 (a) $3 < 6 < 8$ ； (b) $8 < 6 < 3$ ；
 (c) $3 < 8 < 6$ ； (d) $8 < 3 < 6$ 。
8. 作为 α -烯烃阴离子配位聚合的主引发剂时，定向能力最大的氯化钛是：
 (a) TiCl_4 ； (b) TiCl_3 ； (c) TiCl_2 ； (d) TiCl 。
9. 环氧树脂交联固化时，可采用：
 (a) 加热至 150 °C； (b) 加马来酸酐； (c) 加硫； (d) 加二乙烯基苯。
10. 苯乙烯试剂在储存时加入了对苯二酚阻聚剂，在聚合前需要用什么试剂处理？
 (a) 5% Na_2SO_4 ； (b) 5% HCl ； (c) 5% H_2SO_4 ； (d) 5% NaOH 。

三、问答题（共 25 分）

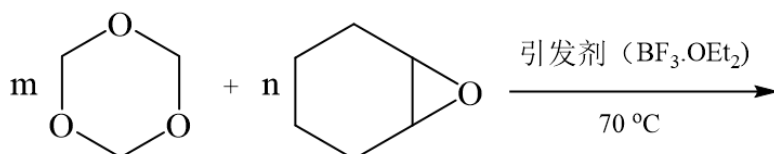
- (9 分) 举例说明单体、单体单元、结构单元、重复单元、链节等名词的含义，解释它们的区别和相互之间的关系。
- (7 分) 什么是自由基溶液聚合？自由基溶液聚合时需注意什么问题？为什么丙烯腈连续溶液聚合制备聚丙烯腈纤维时常需要加入第二单体和第三单体？
- (9 分) 如何提高从二甲基二氯硅烷出发合成聚硅氧烷的分子量？合成聚硅氧烷时为什么要加共单体？几类主要聚硅氧烷的工业品之间有何关系？如何将聚硅氧烷的耐热性提高到 300 °C 以上？

四、合成题（共 10 分）

- (2 分) 下列是制备芳香聚酰胺的一种聚合方法，请写出聚合产物的结构式。



- (3 分) 以三氟化硼乙醚为引发剂，在 70 °C 条件下进行三聚甲醛与环氧环己烷的共聚合反应，请写出制备的共聚物的结构式。



- (5 分) 写出由丙烯腈来合成碳纤维各步反应式，并注明反应条件。

五、计算题 (共 10 分)

- (7 分) 在 60°C 时, 苯乙烯进行乳液聚合, 其中 $C_M = 5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $k_p = 1.76 \times 10^2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, $N = 3.2 \times 10^{14} \text{ 个} \cdot (\text{mL})^{-1}$, 初级自由基的生成速率 $\rho = 1.1 \times 10^{12} \text{ 个} \cdot (\text{mL} \cdot \text{s})^{-1}$, 试计算苯乙烯的聚合速率 R_p 和聚苯乙烯的平均聚合度 \overline{X}_n 。
- (3 分) 环氧树脂预聚体用官能团等物质的乙二胺固化, 利用 Carothers 方程法, 计算固化反应的凝胶点。

高分子物理部分 (75 分)

一、名词解释 (每小题 2 分, 共 10 分)

- 剪切带
- 蠕变
- 等效自由结合链
- 橡胶的熵弹性
- (嵌段共聚物的) 微相分离

二、选择题 (单选题, 每小题 2 分, 共 20 分)

- 分子间作用力增加, 聚合物的下列特征值或者性质降低的是:
(a) 熔点; (b) 玻璃化转变温度; (c) 柔顺性。
- 采用如下哪种方法, 可以提高结晶高聚物的光学透明性:
(a) 提高结晶度; (b) 减小晶区尺寸; (c) 提高玻璃化转变温度。
- 描述高分子链构象的物理量是:
(a) 相对分子量; (b) 等规度; (c) 均方末端距。
- 近邻松散折叠链模型能够解释的实验现象是:
(a) 单晶中存在晶体缺陷; (b) 结晶高聚物有熔限;
(c) 高聚物取向后强度增加。
- 聚乙烯、尼龙 66 和聚对苯二甲酸乙二醇酯的内聚能密度依次为:
(a) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 > 尼龙 66 > 聚乙烯;
(b) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 > 聚乙烯 > 尼龙 66;
(c) 尼龙 66 > 聚乙烯 > 聚对苯二甲酸乙二醇酯;
(d) 尼龙 66 > 聚对苯二甲酸乙二醇酯 > 聚乙烯。
- 下列哪个过程熵变增加?
(a) 结晶熔化; (b) 橡胶拉伸; (c) 交联。
- 粘弹性表现最为明显的温度是:
(a) 小于 T_g ; (b) T_g 附近; (c) T_f 附近。
- 与聚异丁烯和聚丁二烯相比, 聚乙烯不能用作橡胶的原因是其具有:
(a) 较低的内聚能密度; (b) 较高的结晶度; (c) 较高的规整度。
- 某一聚合物薄膜当温度升至一定温度时就发生收缩, 这是由于:

- (a) 内应力释放; (b) 大分子解取向; (c) 导热不良; (d) 结晶化。
10. 高聚物滞后现象的发生是什么原因?
(a) 运动时受到内摩擦力的作用; (b) 高聚物的惰性很大;
(c) 高聚物的弹性太大。

三、问答题 (共 35 分)

1. (6 分) 描述聚合物等温结晶过程的 Avrami 方程如下:

$$1 - X_t = \exp(-Kt^n)$$

式中, X_t 为聚合物在时间 t 时的相对结晶度。请解释 n 和 K 的物理意义, 并给出 n 和 K 可行的计算方法。

2. (6 分) 比较下列聚合物玻璃化转变温度的大小, 并解释其原因。
(1) 聚二甲基硅氧烷、聚甲醛和聚乙烯;
(2) 聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯;
(3) 聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯和聚甲基丙烯酸丙酯。
3. (6 分) 请解释为什么聚乙烯是比聚对氯苯乙烯更好的变压器绝缘材料。
4. (6 分) 什么是时温等效原理? 写出描述时温等效原理的 WLF 半经验方程, 同时指出各物理量的含义。
5. (5 分) 列出五种测定高聚物 T_g 的实验方法。
6. (6 分) 什么是应变诱发塑料-橡胶转变? 请结合实例解释原因。

四、计算题 (共 10 分)

1. (10 分) 聚(ϵ -己内酯) (PCL) 的平衡熔点 $T_m^0 = 64^\circ\text{C}$, 重复单元的熔融焓为 16.2 kJ/mol , 重复单元的分子量为 114。当聚合物的数均分子量从 10000 下降到 800 时, 由于链端效应导致熔点 T_m 下降了多少? 将聚(ϵ -己内酯)与第二单体聚乳酸 (PLA) 共聚, 当聚乳酸的摩尔含量少于 20% 时, PLA 链段不能结晶。计算当 PLA 含量为 15% (摩尔含量) 时, 该共聚物的熔点为多少?